

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-151037

(43)Date of publication of application : 11.06.1996

(51)Int.Cl.

B65D 5/62

A01N 59/16

A01N 59/20

B31F 1/24

D21H 19/10

(21)Application number : 06-321676

(71)Applicant : SHINAGAWA FUEL CO LTD  
ASANO DAN BOARD KK

(22)Date of filing : 29.11.1994

(72)Inventor : KURIHARA YASUO  
OTSUKA HIROSHI(54) ANTIBACTERIALLY PROCESSED CORRUGATED CARDBOARD CASE AND METHOD  
FOR ANTIBACTERIAL PROCESSING THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To retain a stable antibacterial effect despite the attachment of rainwater to a case and the friction between cases by coating the surface of the case with an antibacterial agent containing antibacterial metal.

CONSTITUTION: As an antibacterial agent containing antibacterial metal, the powder having supported on an inorganic carrier the metal ions of silver, copper, zinc, tin, etc, or the compounds are used. Concerning the inorganic carrier, it is preferable that any one of the zeolite, AAS, silica gel, activated alumina and calcium sulfate large in moisture content and high in chemical stability be used. It is also preferable that the antibacterial metal ions of silver, copper, zinc and tin be retained on a zeolite having a particle size of at most 50 $\mu$ m in diameter by ion exchanging due to the safety or easiness of processing in the endogenous production process. In order to apply such an antibacterial agent to a corrugated cardboard, an antibacterial coating agent is prepared which has powdery antibacterial agent added to and dispersed in the resin binder for use in a coating material or printing ink and the surface of the corrugated cardboard is coated with such a coating agent. In this way a high antibacterial function can be stably retained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The antibacterial treatment carton box characterized by carrying out spreading processing of the antimicrobial agent containing an antibacterial metal on a front face.

[Claim 2] The antibacterial treatment carton box according to claim 1 whose antibacterial metal is complex ion.

[Claim 3] The processing approach of the antibacterial treatment carton box characterized by carrying out the overcoat of the spreading processing of an antimicrobial agent to the corrugated paper after printing processing.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] In drugs, food, etc., this invention performs an antibacterial treatment to the carton box used during circulation and storage from a package and a packing activity, and offers the function to keep protection of contents, and a consumer's insurance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, the wrapping which scoured the antimicrobial agent to a plastic working article, plastic film, etc. is developed and examined. However, these are not performed in the range in a unit protection to the last, and the consideration as a shipping box of a PD means is not made. Moreover, although the technique of the antibacterial treatment in the production process of papers, such as paper making, is also developed, there is a problem of the antibacterial effectiveness of a printing part falling by printing processing of a back process. Furthermore, there was a problem also in limited production with a wide variety in respect of the dimension and volume of a box. The practical technical proposal of the antibacterial treatment in the corrugated paper used as a shipping box is not made. [ many ]

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The approach suitable for production of a variety of carton boxes which are stabilized and hold the strong antibacterial ability used with a hospital, food, etc. is searched for. As stable antibacterial ability, it is desirable that effectiveness can be held by adhesion of storm sewage, friction of boxes, etc. Moreover, in production, production is possible for insurance, and that whose wide variety can be produced in limited amounts is desirable.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. is carrying out spreading processing of the antimicrobial agent containing an antibacterial metal on a front face, as a result of examining the approach suitable for production of a variety of carton boxes which are stabilized and hold strong antibacterial ability in view of the above-mentioned problem, and it came to complete a header and this invention for an antibacterial treatment carton box being easily producible.

[0005] This invention is explained below. As an antimicrobial agent which contains an antibacterial metal in this invention, the fine particles which supported the ion and its compound of metals, such as silver, copper, zinc, mercury, lead, tin, a bismuth, cadmium, and a thallium, to inorganic support can be illustrated. Although a crystalline aluminosilicate (henceforth a zeolite), an amorphism aluminosilicate (it is called Following AAS), silica gel, an activated alumina, a silicious marl, activated carbon, a calcium oxide, oxidation MAGUNASHIUMU, a calcium sulfate, magnesium perchlorate, etc. can be mentioned as the above-mentioned inorganic support, water capacity is large and it is desirable to use the high zeolite of chemical stability, AAS, silica gel, an activated alumina, or a calcium sulfate. Among these, the thing which made silver, copper, zinc, and the antibacterial metal ion of tin hold according to the ion exchange to a zeolite with a particle diameter of 50 micrometers or less is more desirable than the safety in a production process, and the ease of carrying out of processing.

[0006] In this invention, both natural zeolite and permutite can be used as a "zeolite." A zeolite is aluminosilicate which generally has three-dimensions skeletal structure, and is  $XM_2/nO$ -aluminum $2O_3$ ,  $YSiO_2$ , and  $ZH_2O$  as a general formula. It is displayed. The ion exchange is good for M here. \*\*\*\* ion is expressed and it is usually 1 or a divalent metal ion. n is the valence of ion (metal). X and Y show each metallic oxide and a silica multiplier, and Z shows the number of water of crystallization. As an example of a zeolite, A-mold zeolite, X-mold zeolite, Y-mold zeolite, T-mold zeolite, a high silica zeolite, a soda light, mordenite, ANARUSAIMU, clinoptilolite, a CHABA site, erionite, etc. can be mentioned, for example. However, it is not limited to these. The ion exchange capacity of these instantiation zeolite is A-mold zeolite 7 meq/g, X-mold zeolite 6.4 meq/g, Y-mold zeolite 5 meq/g, T-mold zeolite 3.4 meq/g, soda light 11.5 meq/g, mordenite 2.6 meq/g, and ANARU. It is SAIMU 5 meq/g, clinoptilolite 2.6 meq/g, CHABA site 5 meq/g, and erionite 3.8 meq/g, and all have sufficient capacity to carry out the ion exchange with the antibacterial metal ion.

[0007] the part or all, such as the ion in which the ion exchange in the above-mentioned zeolite of the antimicrobial agent containing the antibacterial metal used by this invention is possible, for example, sodium ion, calcium ion, potassium ion, magnesium ion, and iron ion, -- an antibacterial metal ion -- ammonium ion and an antibacterial metal ion permute preferably. as the example of an antibacterial metal ion -- silver, copper, zinc, mercury, tin, lead, a bismuth, cadmium, chromium, or the ion of a thallium -- the ion of silver, copper, or zinc can be mentioned preferably.

[0008] Containing 0.1 to 15% is appropriate for an antibacterial point to the above-mentioned antibacterial metal ion in a zeolite. The antibacterial zeolite which contains 0.1 - 15% of complex ion, a copper ion, zinc ion, or tin ion 0.1 to 18% is more desirable. Moreover, by carrying out the ion exchange of the ammonium ion to this antibacterial zeolite further 0.5 to 5%, discoloration of this antibacterial zeolite can be prevented effectively. In addition, in this specification, % means weight % of 110-degree-C desiccation criteria.

[0009] The manufacture approach of the antibacterial zeolite used by this invention below is explained. For example, the antibacterial zeolite used by this invention contacts a zeolite in antibacterial metal ions, such as complex ion prepared beforehand, a copper ion, zinc ion, or tin ion, and the mixed water solution which contains ammonium ion further preferably, and makes the ion in which the ion exchange is possible and the above-mentioned ion in a zeolite permute. A batch type or continuous system (for example, column method) can perform preferably 10-70 degrees C of contact at 40-60 degrees C for 10 to 24 hours for 3 to 24 hours. In addition, it is appropriate 3-10, and to adjust pH of the above-mentioned mixed water solution to 5-7 preferably. Since a deposit into zeolite front faces, such as a silver oxide, or pore can be prevented by this adjustment, it is desirable. Moreover, as for each ion in a mixed water solution, all are usually supplied as a salt. For example, tin ion, such as zinc nitrate (II), a zinc sulfate, perchloric acid zinc, thiocyanic acid zinc, and zinc acetate, can use sulfuric-acid tin etc., and, as for a copper ion, a silver nitrate, silver sulfate, perchloric acid silver, silver acetate, a diamine silver nitrate, a diammine silver sulfate, etc. can use [ as for zinc ion, such as a copper nitrate (II), a copper sulfate, perchloric acid copper, copper acetate, and a tetracyano copper acid potassium, ] complex ion for an ammonium nitrate, an ammonium sulfate, ammonium acetate, an ammonium perchlorate, ammonium thiosulfate, ammonium phosphate, etc., as for ammonium ion.

[0010] By adjusting each ion (salt) concentration in said mixed solution, the content of the complex ion in a zeolite etc. is controllable suitably. For example, when an antibacterial zeolite contains complex ion and zinc ion, the antibacterial zeolite of 0.1 - 15% of complex ion contents and 0.1 - 18% of zinc ion contents can be suitably obtained by making complex ion concentration in said mixed water solution into 0.002 M/l - 0.15 M/l, and making zinc ion concentration into 0.15 M/l - 2.8 M/l. Moreover, when an antibacterial zeolite contains a copper ion, tin ion, and ammonium ion further, the copper ion concentration in said mixed water solution can obtain the antibacterial zeolite of 0.1 - 18% of copper ion contents, 0.1 - 18% of tin ion contents, and 0.5 - 5% of ammonium ion contents suitably, when 0.1 M/l - 2.3 M/l and tin ion concentration make 0.15 M/l - 2.5 M/l and ammonium ion concentration 0.2 M/l - 2.5 M/l.

[0011] In this invention, the ion exchange can also be carried out by contacting each water

solution and a zeolite serially using the water solution which contains each ion independently in addition to the mixed water solution like the above. The concentration of each ion in each water solution can be defined according to each ion concentration in said mixed water solution. The zeolite which the ion exchange ended is dried after fully rinsing. It is desirable to perform desiccation at 70-90 degrees C by ordinary pressure under 105 degrees C - 115 degrees C or reduced pressure (1 - 30torr).

[0012] In this invention, as an approach of carrying out spreading processing of the antimicrobial agent containing an antibacterial metal on a corrugated paper front face, the antibacterial coating agent which carried out mixed distribution of this antimicrobial agent powder can be created to the resin binder used at a coating or printing ink, and spreading processing can be performed on a corrugated paper front face using the various coating approaches or the printing approach. Here, as the above-mentioned resin binder, the thing which made straight mineral oil, vegetable oil, an organic solvent, water, etc. dissolve or distribute rosin denaturation phenol resin, an alkyd resin, polyester resin, coumarone-indene resin, acrylic resin, polyurethane resin, vinyl chloride resin, vinyl acetate resin, maleic resin, styrene maleic resin, ketone resin, butyral resin, cyclized rubber, a shellac, casein, etc. can be mentioned, for example.

[0013] As an approach of carrying out mixed distribution, various mixers etc. can also perform this antimicrobial agent powder to these resin binder using the various dispersers used for manufacture of a coating and printing ink, such as the approach of carrying out stirring mixing or 3 rolls, and a bead mill. In addition, in order to hold distribution of antimicrobial agent powder more stably in an antibacterial coating agent, it is desirable to stir enough by a mixer etc. before spreading processing.

[0014] In addition, as for the above-mentioned antibacterial coating agent, in corrugated paper, what carried out mixed distribution of the antimicrobial agent powder is desirable to the binder of the aqueous emulsion of the alkali water solution of acrylic resin applicable to these printing machines, maleic resin, and styrene maleic resin, a glycol solution or acrylic resin, styrene acrylic resin, and styrene resin on the relation for which the flexographic press or PURISURO printing machine which used aqueous printing ink or glucosol solvent mold printing ink is used.

[0015] In this invention, as an addition of the antimicrobial agent powder which the above-mentioned antibacterial coating agent is made to distribute, although it changes with spreading conditions, it is desirable to carry out mixed distribution 0.5 to 10% of the weight into an antibacterial coating agent.

[0016] In this invention, the processing approaches differ out of - among corrugated paper to process an antibacterial coating agent by a flexo printer (printing box-producing machine) etc.

\*\* Zhang Kapp does spreading processing of the inside of corrugated paper with the viscosity for 10 - 12 seconds with the common rubber version at #4 No.

\*\* Carry out an overcoat from after printing displaying the outside of corrugated paper. In order to protect from external pressure, such as friction of transportation etc., Zhang Kapp does spreading processing of the thick peak with the viscosity for 18 - 20 seconds with the same rubber version as the inside at #4 No. The mesh of the anilox roll of the printing machine in that case makes 165 lines / inch a criterion.

[0017] As for the coverage of an antibacterial coating agent, in the antibacterial treatment carton box of this invention, it is more desirable than the point of antibacterial ability to consider as per [ 20-30g ] two 1m of corrugated paper front faces. the antibacterial treatment carton box of this invention -- the shipping box of drugs and a medical device, the container of the use in a hospital, an arrangement box, and simple assembly -- a chair -- it is applicable to the carton box of applications, such as a shipping box of \*\*\*\*, such as - table and Biel juice, and a shipping box of the food product of raw and half a lifetime.

[0018]

[Effect of the Invention] The antibacterial treatment carton box of this invention has the following effectiveness.

\*\* Antibacterial high ability is stabilized and is held.

\*\* It is safely producible simple with the existing corrugated paper facility.

\*\* Both mass production method and low production can respond.

\*\* There is no degradation of the mechanical strength of corrugated paper also by antibacterial treatment.

\*\* Excel compared with what has raw abrasion resistance and slide resistance-proof.

\*\* The point of \*\*\*\*\* does not have degradation uninfluent by the important contents of printing by the PD, either.

[0019]

[Example] An example explains this invention in more detail below.

The example of reference (adjustment of an antibacterial aluminosilicate)

A-mold zeolite powder of marketing which carried out stoving at 110 degrees C (Na<sub>2</sub>O-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.9SiO<sub>2</sub>, and xH<sub>2</sub>O: mean particle diameter of 1.5 micrometers), the mordenite powder made from Shinagawa Fuel ZEOMIKKU (Na<sub>2</sub>O-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9.7SiO<sub>2</sub>, and xH<sub>2</sub>O: mean particle diameter of 2.0 micrometers) -- water -- in addition, it considered as the 1.3l. slurry, and it stirred after that, and it deaerated, 0.5-N nitric-acid solution and water of optimum dose were added further, pH was adjusted to 5-7, and the whole picture was made into the 1.8l. slurry. Next, for the ion exchange, the mixed water solution containing an antibacterial metal ion was added, and the whole picture was set to 4.8l., and it held in the condition of having made equilibrium reaching, having held this slurry liquid at 40-60 degrees C, and stirring it for 24 hours. Each water solution of a silver nitrate, zinc nitrate, and an ammonium nitrate was used as a solution for the ion exchange. It rinsed until it filtered the aluminosilicate phase after ion-exchange termination and the superfluous silver in an aluminosilicate phase, zinc, and ammonium ion were lost with warm water. Next, stoving of the sample was carried out at 110 degrees C, and the antibacterial aluminosilicate fine-particles sample was obtained. The data of the obtained sample are shown in Table 1.

[0020]

[Table 1]

No.	アルミノシリケート種類	処理溶液の種類、濃度	金属イオン含有率（重量％）
A	Aゼオライト	AgNO <sub>3</sub> 0.3N	Ag 6.9
B	Aゼオライト	AgNO <sub>3</sub> 0.07N, Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2N	Ag 2.6, Zn 13.6
C	Aゼオライト	AgNO <sub>3</sub> 0.04N, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1.0N	Ag 1.6, NH <sub>4</sub> 2.5
D	モルデナイト	AgNO <sub>3</sub> 0.8N, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1.0N	Ag 10.4, NH <sub>4</sub> 1.5

[0021] Example (creation of an antibacterial treatment carton box)

The antimicrobial agent powder adjusted in the example of reference was used, and the antibacterial coating agent of the following specification was adjusted. In addition, the viscosity of an antibacterial coating agent added and adjusted water in Zhang Kapp #4.

[0022] (Specification) The styrene acrylic resin emulsion (50% of solid content; Johnson polymer JON krill 780) 70.0 section, the styrene acrylic resin alkali water-solution (30% of solid content; Johnson polymer JON krill 61J) 25.0 section, the silicone system defoaming agent 0.5 section, the polyethylene wax 2.0 section, antimicrobial agent powder The class and addition number of copies of the 0.5 to 10 section and antimicrobial agent powder are shown in Table 2.

[0023]

[Table 2]

No.	抗菌剤No.	添加部数
実施例1	A	0.5
実施例2	A	1.5
実施例3	A	2.5
実施例4	B	3.0
実施例5	C	10.0
実施例6	D	3.0
比較例	—	---

[0024] The adjusted antibacterial coating agent was supplied to the ink tank of a flexo printer, and spreading processing of an inside and the external surface was carried out, respectively. Coverage of the antibacterial coating agent in this case was taken as per [ 20-30g ] two 1m of corrugated paper front faces. Then, the antibacterial treatment carton box was created through the box-producing process of - punching, bending, and junction with the slot.

[0025] The example 1 (antigenecity study) of a trial

From the carton box obtained in the example and the example of a comparison, the test piece was cut off to 5x5cm, and Staphylococcus-aureus fungus liquid (100,000 pieces/(ml)) was cultivated to this for 24 hours at 1ml fish flour humidity of 93%, and the temperature of 25 degrees C. The bacillus after culture was probed, the number of micro organisms was measured, and it evaluated antibacterial. A result is shown in Table 3.

[0026]

[Table 3]

No.	抗菌性試験	対摩擦試験後の 抗菌性試験
実施例 1	0	0
実施例 2	0	0
実施例 3	0	0
実施例 4	0	0
実施例 5	0	0
実施例 6	0	0
比較例	$2.0 \times 10^5$	$1.7 \times 10^7$

[0027] The example 2 (antifriction trial) of a trial

The test piece was cut off to 2x2.5cm, and was processed 1000 times by 500g load using the testing device in the wear-proof strength specified to JIS-P8136 from the carton box obtained in the example and the example of a comparison. According to the approach of the above-mentioned example 1 of a trial, the effect of the wear nature to antibacterial ability was evaluated about this test piece. Staphylococcus-aureus fungus liquid (105 pieces/(ml)) was cultivated to the test piece for 24 hours at 0.5ml fish flour humidity of 93%, and the temperature of 25 degrees C. The bacillus after culture was probed, the number of micro organisms was measured, and it evaluated antibacterial. A result is shown in Table 3.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-151037

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 D 5/62	B			
A 0 1 N 59/16	A			
59/20	Z			
	Z			
		D 2 1 H 1/34	Z	
		審査請求 未請求 請求項の数 3	FD (全 5 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-321676

(22) 出願日 平成6年(1994)11月29日

(71) 出願人 000236333

品川燃料株式会社

東京都港区海岸1丁目4番22号

(71) 出願人 392016409

浅野段ボール株式会社

愛知県名古屋市北区山田西町2丁目65番地

(72) 発明者 栗原 靖夫

東京都港区海岸一丁目4番22号 品川燃料株式会社内

(72) 発明者 大塚 博

名古屋市北区山田西町二丁目65番地 浅野段ボール株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐竹 弘

(54) 【発明の名称】 抗菌加工段ボール箱及びその加工方法

(57) 【要約】

【目的】 強い抗菌性能を安定して保持する多種多様な段ボール箱の生産に適した方法を提供すること

【構成】 抗菌性金属を含有する抗菌剤を段ボール箱の表面に塗布加工する

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌性金属を含有する抗菌剤を表面に塗布加工した事の特徴とする抗菌加工段ボール箱。

【請求項2】 抗菌性金属が銀イオンである請求項1記載の抗菌加工段ボール箱。

【請求項3】 抗菌剤の塗布加工を印刷処理後の段ボールにオーバーコートすることを特徴とする抗菌加工段ボール箱の加工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は医薬品、食品等において、包装、梱包作業から流通、保管の間使用される段ボール箱に抗菌処理を施し、内容物の保護、消費者の安全を守るという機能を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、プラスチック加工品、プラスチックフィルム等に抗菌剤を練り込んだ包装材料が開発・検討されている。しかしこれらはあくまでも個装での範囲で行なわれるものであり、物流手段の外装箱としての配慮はなされていない。また抄紙等の紙の製造工程における抗菌加工の技術も開発されているが、後工程の印刷処理により印刷部分の抗菌効果が低下する等の問題がある。さらに箱の寸法・生産量の点で多品種少量生産においても問題があった。外装箱として多く使用される段ボールにおける抗菌加工の実用的な技術的提案はなされていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 病院・食品等で使用する強い抗菌性能を安定して保持する多種多様な段ボール箱の生産に適した方法が求められている。安定した抗菌性能としては、雨水の付着、箱どうしの摩擦等によっても効果が保持できることが望ましい。また生産においては生産作業が安全にでき、多品種少量生産が可能なものが望ましい。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記問題に鑑みて、強い抗菌性能を安定して保持する多種多様な段ボール箱の生産に適した方法を検討した結果、抗菌性金属を含有する抗菌剤を表面に塗布加工することで、容易に抗菌加工段ボール箱を生産できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 以下本発明について説明する。本発明において抗菌性金属を含有する抗菌剤としては、銀、銅、亜鉛、水銀、鉛、すず、ビスマス、カドミウム、タリウム等の金属のイオンやその化合物を無機担体に担持した粉体を例示することができる。上記無機担体としては結晶性アルミノケイ酸塩（以下ゼオライトという）、無定形アルミノケイ酸塩（以下AASという）、シリカゲル、活性アルミナ、けいそう土、活性炭、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、過塩素酸マグネシ

ウム等を挙げることができるが、含水能力が大きく、化学的安定性の高いゼオライト、AAS、シリカゲル、活性アルミナ、硫酸カルシウムのいずれかを用いることが好ましい。このうち生産工程における安全性や加工のしやすさより粒子径50 $\mu$ m以下のゼオライトに銀、銅、亜鉛、すずの抗菌性金属イオンをイオン交換により保持させたものが好ましい。

【0006】 本発明において「ゼオライト」としては、天然ゼオライト及び合成ゼオライトのいずれも用いることができる。ゼオライトは、一般に三次元骨格構造を有するアルミノシリケートであり、一般式として $XM_2/n \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot ZH_2O$ で表示される。ここでMはイオン交換可能なイオンを表わし通常は1又は2価の金属イオンである。nは（金属）イオンの原子価である。X及びYはそれぞれの金属酸化物、シリカ係数、Zは結晶水の数を表示している。ゼオライトの具体例としては、例えばA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、T型ゼオライト、高シリカゼオライト、ソーダライト、モルデナイト、アナルサイム、クリノプチロライト、チャバサイト、エリオナイト等を挙げることができる。ただしこれらに限定されるものではない。これら例示ゼオライトのイオン交換容量は、A型ゼオライト7meq/g、X型ゼオライト6.4meq/g、Y型ゼオライト5meq/g、T型ゼオライト3.4meq/g、ソーダライト11.5meq/g、モルデナイト2.6meq/g、アナルサイム5meq/g、クリノプチロライト2.6meq/g、チャバサイト5meq/g、エリオナイト3.8meq/gであり、いずれも抗菌性金属イオンでイオン交換するに充分の容量を有している。

【0007】 本発明で用いる抗菌性金属を含有する抗菌剤は、上記ゼオライト中のイオン交換可能なイオン、例えばナトリウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、鉄イオン等のその一部又は全部を抗菌性金属イオン、好ましくはアンモニウムイオン及び抗菌性金属イオンで置換したものである。抗菌性金属イオンの例としては、銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム又はタリウムのイオン、好ましくは銀、銅又は亜鉛のイオンを挙げることができる。

【0008】 抗菌性の点から、上記抗菌性金属イオンは、ゼオライト中に0.1～15%含有されていることが適当である。銀イオン0.1～15%及び銅イオン又は亜鉛イオン又は錫イオンを0.1～18%含有する抗菌性ゼオライトがより好ましい。また該抗菌性ゼオライトにアンモニウムイオンをさらに0.5～5%イオン交換することにより、該抗菌性ゼオライトの変色を有効に防止することができる。尚、本明細書において、%とは110℃乾燥基準の重量%をいう。

【0009】 以下本発明で用いる抗菌性ゼオライトの製造方法について説明する。例えば本発明で用いる抗菌性

10

20

30

40

50

ゼオライトは、予め調製した銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン、または錫イオン等の抗菌性金属イオン、好ましくは更にアンモニウムイオンを含有する混合水溶液にゼオライトを接触させて、ゼオライト中のイオン交換可能なイオンと上記イオンとを置換させる。接触は、10～70℃、好ましくは40～60℃で3～24時間、好ましくは10～24時間バッチ式又は連続式（例えばカラム法）によって行うことができる。尚上記混合水溶液のpHは3～10、好ましくは5～7に調整することが適当である。該調整により、銀の酸化物等のゼオライト表面又は細孔内への析出を防止できるので好ましい。又、混合水溶液中の各イオンは、通常いずれも塩として供給される。例えば銀イオンは、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジアミン銀硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩等、銅イオンは、硝酸銅(II)、硫酸銅、過塩素酸銅、酢酸銅、テトラシアノ銅酸カリウム等、亜鉛イオンは硝酸亜鉛(II)、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等、錫イオンは硫酸すず等、アンモニウムイオンは、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等、を用いることができる。

【0010】ゼオライト中の銀イオン等の含有量は前記混合溶液中の各イオン（塩）濃度を調節することによって、適宜制御することができる。例えば抗菌性ゼオライトが銀イオン及び亜鉛イオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銀イオン濃度を0.002M/1～0.15M/1、亜鉛イオン濃度を0.15M/1～2.8M/1とすることによって、適宜、銀イオン含有量0.1～15%、亜鉛イオン含有量0.1～18%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。又、抗菌性ゼオライトがさらに銅イオン、錫イオン、アンモニウムイオンを含有する場合、前記混合水溶液中の銅イオン濃度は0.1M/1～2.3M/1、錫イオン濃度は0.15M/1～2.5M/1、アンモニウムイオン濃度は0.2M/1～2.5M/1とすることによって、適宜銅イオン含有量0.1～18%、錫イオン含有量0.1～18%、アンモニウムイオン含有量0.5～5%の抗菌性ゼオライトを得ることができる。

【0011】本発明においては、前記の如き混合水溶液以外に各イオンを単独で含有する水溶液を用い、各水溶液とゼオライトとを逐次接触させることによって、イオン交換することもできる。各水溶液中の各イオンの濃度は、前記混合水溶液中の各イオン濃度に準じて定めることができる。イオン交換が終了したゼオライトは、充分に水洗した後、乾燥する。乾燥は、常圧で105℃～115℃、又は減圧（1～30torr）下70～90℃で行うことが好ましい。

【0012】本発明においては、抗菌性金属を含有する抗菌剤を段ボール表面に塗布加工する方法としては、塗

料または印刷インク等に使用する樹脂バインダーに該抗菌剤粉末を混合分散した抗菌コーティング剤を作成し、各種塗工方法あるいは、印刷方法を利用して、段ボール表面に塗布加工を行なうことができる。ここで、上記樹脂バインダーとしては、例えば、ロジン変性フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、クマロン・インデン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、マレイン酸樹脂、スチレン・マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、ブチラール樹脂、環化ゴム、セラック、カゼイン等を鉱物油、植物油、有機溶剤、水等に溶解または分散させたものを挙げることができる。

【0013】これら樹脂バインダーに該抗菌剤粉末を混合分散させる方法としては、種々のミキサー等で攪拌混合する方法、あるいは三本ロール、ビーズミル等の塗料・印刷インクの製造に使用する各種分散機を用いて行なうこともできる。なお、抗菌コーティング剤において抗菌剤粉末の分散をより安定的に保持するために塗布加工前にミキサー等で十分攪拌することが好ましい。

【0014】なお、段ボールにおいては、水性印刷インキもしくはグルコール溶剤型印刷インキを使用したフレキソ印刷機またはプリスロ印刷機が用いられる関係上、上記抗菌コーティング剤はこれらの印刷機に適用できるアクリル樹脂、マレイン酸樹脂、スチレン・マレイン酸樹脂のアルカリ水溶液もしくはグリコール溶液、またはアクリル樹脂、スチレン・アクリル樹脂、スチレン樹脂の水性エマルジョンのバインダーに抗菌剤粉末を混合分散したものが好ましい。

【0015】本発明において、上記抗菌コーティング剤に分散させる抗菌剤粉末の添加量としては、塗布条件によって異なるが、抗菌コーティング剤中に0.5～10重量%混合分散させることが好ましい。

【0016】本発明において、抗菌コーティング剤をフレキソプリンター（印刷製函機）等にて加工するに段ボールの内・外で加工方法が異なる。

①段ボールの内側を一般のゴム版にて、ザンカップは#4号で10～12秒の粘度にて塗布加工する。

②段ボールの外側を印刷表示の上からオーバーコートする。輸送等の摩擦など外圧より保護するために、内側と同様のゴム版にてザンカップは#4号で18～20秒の粘度にて厚盛りの塗布加工をする。その際の印刷機のアニロックスロールのメッシュは165線/インチを標準とする。

【0017】本発明の抗菌加工段ボール箱において抗菌コーティング剤の塗布量は、段ボール表面1m<sup>2</sup>当たり20～30gとすることが抗菌性能の点より好ましい。本発明の抗菌加工段ボール箱は、医薬品・医療器具の外装箱、病院内使用の容器、整理保管箱、簡易組立イス・テーブル、ビール・ジュース等の瓶缶の外装箱、生・半生の食品製品の外装箱等の用途の段ボール箱に適用でき

る。

# [0018]

【発明の効果】本発明の抗菌加工段ボール箱は、次のような効果を有する。

- ①高い抗菌性能は安定して保持される。
- ②既存の段ボール設備で簡単に安全に生産できる。
- ③大量生産、少量生産のどちらも対応できる。
- ④抗菌加工によっても段ボールの機械的強度の劣化はない。
- ⑤耐磨耗性、耐防滑性が未加工のものに比べて優れている。
- ⑥物流で重要な印刷内容に影響なく、美粧性の点も劣化がない。

# [0019]

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳しく説明する。

参考例（抗菌性アルミノケイ酸塩の調整）

110℃で加熱乾燥した市販のA型ゼオライト粉末（Na<sub>2</sub>\*  
 30

\*O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・1.9SiO<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>O：平均粒径1.5μm）、シナネンゼオミック製モルデナイト粉末（Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・9.7SiO<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>O：平均粒径2.0μm）を水を加えて、1.3lのスラリーとし、その後攪拌して脱気し、さらに適量の0.5N硝酸溶液と水とを加えてpHを5～7に調整し、全容を1.8lのスラリーとした。次にイオン交換の為、抗菌性金属イオンを含む混合水溶液を加えて全容を4.8lとし、このスラリー液を40～60℃に保持し24時間攪拌しつつ平衡状態に到達させた状態に保持した。イオン交換のための溶液として硝酸銀、硝酸亜鉛、硝酸アンモニウム各水溶液を用いた。イオン交換終了後アルミノケイ酸塩相を濾過し温水でアルミノケイ酸塩相中の過剰の銀、亜鉛、アンモニウムイオンがなくなるまで水洗した。次にサンプルを110℃で加熱乾燥し、抗菌性アルミノケイ酸塩粉体サンプルを得た。得られたサンプルのデータを表1に示す。

# [0020]

【表1】

No.	74.1/リットル種類	処理溶液の種類、濃度	金属イオン含有率（重量%）
A	Aゼオライト	AgNO <sub>3</sub> 0.3N	Ag 6.9
B	Aゼオライト	AgNO <sub>3</sub> 0.07N, Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2N	Ag 2.6, Zn 13.6
C	Aゼオライト	AgNO <sub>3</sub> 0.04N, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1.0N	Ag 1.6, NH <sub>4</sub> 2.5
D	モルデナイト	AgNO <sub>3</sub> 0.8N, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1.0N	Ag 10.4, NH <sub>4</sub> 1.5

# [0021] 実施例（抗菌加工段ボール箱の作成）

参考例で調整した抗菌剤粉末を使用し、下記の仕様の抗菌コーティング剤を調整した。なお抗菌コーティング剤の粘度はザンカップ#4にて水を添加して調整した。

【0022】（仕様） スチレンアクリル樹脂エマルジョン（固形分50%；ジョンボリマー・ジョンリ780）70.0部、スチレンアクリル樹脂アルカリ水溶液（固形分30%；ジョンボリマー・ジョンリ61J）25.0部、シリコン系消泡剤0.5部、ポリエチレンワックス2.0部、抗菌剤粉末 0.5～1.0部、抗菌剤粉末の種類及び添加部数については表2に示す。

# [0023]

【表2】

No.	抗菌剤No.	添加部数
実施例1	A	0.5
実施例2	A	1.5
実施例3	A	2.5
実施例4	B	3.0
実施例5	C	10.0
実施例6	D	3.0
比較例	-	---

リンターのインクタンクに投入し、内面及び外面をそれぞれ塗布加工した。この際の抗菌コーティング剤の塗布量は、段ボール表面1m<sup>2</sup>当たり20～30gとした。その後、溝きり・打ち抜き・折り曲げ・接合の製函工程を経て抗菌加工段ボール箱を作成した。

# [0025] 試験例1（抗菌性試験）

実施例及び比較例で得た段ボール箱より試験片を5×5cmに切り取り、これに黄色ブドウ球菌菌液（100,000個/ml）を1mlふりかけ温度93%、温度25℃で24時間培養した。培養後の菌を洗い出し、生菌数を測定し抗菌性を評価した。結果を表3に示す。

# [0026]

【表3】

No.	抗菌性試験	対摩擦試験後の抗菌性試験
実施例1	0	0
実施例2	0	0
実施例3	0	0
実施例4	0	0
実施例5	0	0
実施例6	0	0
比較例	2.0×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>7</sup>

【0024】調整した抗菌コーティング剤をフレキシブ

【0027】試験例2（耐摩擦試験）

実施例及び比較例で得た段ボール箱より試験片を2×2.5cmに切り取り、JIS-P8136に規定されている耐磨耗強さ試験装置を用いて500g荷重にて1000回処理した。この試験片について上記試験例1の方法に準じて抗菌性能に対する磨耗性の影響を評価し \*

\*た。試験片に黄色ブドウ球菌菌液(10<sup>5</sup>個/ml)を0.5mlふりかけ湿度93%、温度25℃で24時間培養した。培養後の菌を洗い出し、生菌数を測定し抗菌性を評価した。結果を表3に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B31F 1/24

D21H 19/10

識別記号

庁内整理番号

A

FI

技術表示箇所